

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 04 JUN 2004	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 47 242.8

**Anmeldetag:** 10. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:** Wella Aktiengesellschaft, 64274 Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Farbstoffhaltige Pellets zum Färben von  
Keratinfasern

**IPC:** C 09 B, A 61 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Mai 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hoiß

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Farbstoffhaltige Pellets zum Färben von Keratinfasern**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind farbstoffhaltige Pellets, die durch ein spezielles Herstellungsverfahren erhalten werden, sowie die Verwendung dieser Pellets zur Färbung von Keratinfasern.

Farbstoffe, die üblicherweise für die Färbung von Keratinfasern eingesetzt werden, sind sogenannte Direktzieher, Nitrofarbstoffe und Pigmentfarbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die als farblose Entwickler-/Kupplervorstufen vorliegen.

Nach dem Stand der Technik hergestellte Färbemittel werden in üblichen Darreichungsformen angeboten. Diese Darreichungsformen variieren von flüssigen bis zu creme- und wachsartigen Produkten. Auch Aerosole, beispielsweise sogenannte Schaumhaarfärben, finden Anwendung. Ebenso sind nach dem Stand der Technik pulverförmige Farben auf dem Markt, die vor der Anwendung mit einem wässrigen Medium gemischt werden müssen.

Die vorgenannten Mittel sind jedoch nicht in jeder Hinsicht befriedigend. So wird zum Beispiel bei staubfreien, översetzten Pulvern durch die eingesetzten Öle die Produktleistung beeinträchtigt, während bei Einsatz von reaktiven Farbstoffen und Rohstoffen sowohl bei Pulvern als auch bei flüssigen Systemen Probleme im Hinblick auf die Lagerstabilität auftreten.

Überraschenderweise konnte mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens, welches unter Zuhilfenahme geeigneter Träger- und Verkapselungsmaterialien (Coating) durchgeführt wird, ein farbstoffhaltiges Pellet zum

Färben keratinischer Fasern entwickelt werden, welches die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweist und zudem eine bessere Dosierbarkeit sowie Multicolor-Effekte ermöglicht.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein farbstoffhaltiger Pellet, welcher (a) durch homogenes Vermischen eines mindestens einen natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff enthaltenden Ausgangsstoffes mit einem geeigneten Trägermaterial und anschließende Beschichtung mit einem geeigneten Verkapselungsmaterial oder (b) durch Beschichtung eines geeigneten Trägermaterials mit einer Mischung aus mindestens einem natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff und mindestens eines geeigneten Verkapselungsmaterials erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Pellets werden nach dem in der *Anlage 1* schematisch dargestellten Verfahren mittels Extrudertechnologie [Pellets gemäß (a)] oder nach dem in der *Anlage 2* schematisch dargestellten Top-Spray-Verfahren [Pellets gemäß (a) oder (b)] hergestellt.

#### 1. Herstellung mittels Extrudertechnologie:

Hierzu wird in einem Vertikalgranulierer (Rotordrehzahl = 50 bis 200 U/min, vorzugsweise etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = 750 bis 1250 U/min, vorzugsweise etwa 1000 U/min) bei Raumtemperatur (15 bis 35 °C) durch Trockenmischen und anschließendes Nassmischen der Farbstoffmasse mit den Trägermaterialien und ggfs. Antioxidantien und weiteren Hilfsstoffen eine Grundmasse hergestellt. Anschließend wird diese Grundmasse in einem Extruder (Drehzahl = 15 bis 50 U/min, vorzugsweise etwa 25 bis 30 U/min; Lochgröße der Siebe = etwa 0,01 bis 5 mm; vorzugsweise 0,1 bis 3 mm und insbesondere 0,6 bis 1 mm) extrudiert und das so erhaltene Granulat in einem Pelletizer (Drehzahl = 400 bis 800 U/min; vorzugsweise etwa 500 bis 600 U/min) verrundet. Das Granulat wird sodann bei einer Produkttemperatur von 20 bis 60 °C

(vorzugsweise 30 bis 55 °C) getrocknet (Zulufttemperatur vorzugsweise etwa 70 bis 80 °C) und anschließend (ggfs. nach vorherigem Erwärmen auf 40-50 °C) mit Hilfe des Wirbelschichtverfahrens (Sprührate vorzugsweise gleich etwa 5 bis 20 g/min; Sprühluftdruck vorzugsweise gleich etwa 1,5 bis 2,5 bar) geccoatet, wobei die Menge an verwendetem Verkapselungsmaterial (bezogen auf die Menge des zu coatenden Granulats) 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsprozent und insbesondere 2 bis 15 Gewichtsprozent, beträgt. Abschließend wird das Produkt getrocknet (Produkttemperatur max. etwa 51 °C).

## 2. Herstellung mittels Top-Spray-Verfahren:

- (a) Hierzu wird in einem Wirbelschichtgranulierer/Coater (Rotordrehzahl = 50 bis 200 U/min, vorzugsweise etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = 750 bis 1250 U/min, vorzugsweise etwa 1000 U/min) bei Raumtemperatur (15 bis 35 °C) die Farbstoffmasse mit den Trägermaterialien und ggfs. Antioxidantien und weiteren Hilfsstoffen vermischt. Anschließend wird die so erhaltene Grundmasse temperiert (Produkttemperatur max. etwa 34 °C), sodann granuliert und anschließend geccoatet (Sprührate vorzugsweise gleich etwa 6 bis 20 g/min; Sprühluftdruck vorzugsweise gleich etwa 0,25 bis 0,75 bar), wobei die Menge an verwendetem Verkapselungsmaterial (bezogen auf die Menge des zu coatenden Granulats) 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsprozent und insbesondere 2 bis 10 Gewichtsprozent, beträgt. Falls erforderlich wird das Produkt abschließend getrocknet (Produkttemperatur max. etwa 60 °C).
- (b) Hierzu werden in einem Wirbelschichtgranulierer/Coater (Rotordrehzahl = 50 bis 200 U/min, vorzugsweise etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = 750 bis 1250 U/min, vorzugsweise etwa 1000 U/min) bei Raumtemperatur (15 bis 35 °C) die Trägermaterialien und ggfs. Antioxidantien und weiteren Hilfsstoffe miteinander vermischt. Anschließend wird die so erhaltene Grundmasse temperiert (Produkttemperatur max.

etwa 34 °C), sodann granuliert und anschließend mit einer Lösung/Dispersion der Farbstoffe in einem geeigneten Verkapselungsmaterial gecoatet (Sprühdrate vorzugsweise gleich etwa 6 bis 20 g/min; Sprühluftdruck vorzugsweise gleich etwa 0,25 bis 0,75 bar) gecoatet, wobei die Menge an verwendetem Verkapselungsmaterial (bezogen auf die Menge des zu coatenden Granulats) 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsprozent und insbesondere 2 bis 10 Gewichtsprozent, beträgt. Falls erforderlich wird das Produkt abschließend getrocknet (Produkttemperatur max. etwa 57 °C).

Geeignete Trägermaterialien für die farbstoffhaltigen Pellets sind pulvrige, mikrokristalline Substanzen die die Farbstoffe in einen physikalischen Zustand versetzen, der es erlaubt, das Verfahren zum Coaten der Pellets mit geeigneten Verkapselungsmaterialien durchzuführen.

Geeignete Trägermaterialien sind insbesondere Polyvinylpyrrolidon, Dextrose, Oligosaccharide, mikrokristalline Cellulose-Derivate, wie zum Beispiel Hydroxypropylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Nonoxynol-Hydroxyethylcellulose und Cetyl-Hydroxyethylcellulose oder physikalisch beziehungsweise chemisch modifizierte Stärken oder Stärkederivate, wie zum Beispiel Stärkeester (beispielsweise acetylierte Stärken), Stärkeether (beispielsweise hydroxyalkylierte Stärken), Dialdehydstärken, Dicarboxylstärken, Distärkephosphate, Hydroxyalkylstärkephosphate oder Hydroxyalkylstärken, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 C-Atome enthalten. Geeignet sind auch quervernetzte Stärkeether, wie zum Beispiel solche mit den INCI-Bezeichnungen Dimethylimidazolidone Rice beziehungsweise Corn Starch oder hydrophob modifizierte Stärken (beispielsweise solche mit der INCI-Bezeichnung Aluminium Starch Octensuccinate). Die Stärke kann sowohl thermisch als auch hydrolytisch oder enzymatisch modifiziert worden sein,

wobei die Ausgangsstärke aus den bekannten Quellen, beispielsweise Mais, Kartoffeln, Süßkartoffeln, Erbsen, Bananen, Hafer, Weizen, Gerste, Reis, Sago, Tapioca, Pfeilwurz, Amarant, Kanna, Sorghum, usw., gewonnen werden kann. Besonders bevorzugte Stärkederivate sind nichtionische Stärkederivate, insbesondere mit Alkylendioxyden wie Ethylenoxyd, Propylenoxyd oder Butylenoxyd, Acetanhydrid oder Butylketendimer, und insbesondere Propylenoxyd, modifizierte nichtionische Stärkederivate. Weitere geeignete Trägermaterialien sind synthetisches Calciumsilicat, Kieselgur, Siliziumdioxid oder andere freifließende, nicht zusammenbackende Pulver.

Geeignete Verkapselungsmaterialien für die erfindungsgemäßen Pellets sind wasserlösliche oder wasserdispergierbare, filmbildende Substanzen, die in der Lage sind, aus Lösungen oder Dispersionen, sich durch Sprühtrocknung derart auf den Pellets einheitliche Filme abzuscheiden, dass von einer Ummantelung (Coating) gesprochen werden kann.

Geeignete Verkapselungsmaterialien sind Cellulose-Derivate (beispielsweise Methylcellulosen), Polyethylen-Dispersionen, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohole, Polycarbonate, Polyvinylpyrrolidon, Polyester und Polyamide oder natürliche Filmbildner wie zum Beispiel Chitosan, Schellack, Oligosaccharide oder auch chinesisches Balsamharz (Kolophonium).

Als geeignete Oxidationsfarbstoffvorstufen können beispielsweise die folgenden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und mit sich selbst kuppelnden Verbindungen genannt werden:

(i) Entwicklersubstanzen: 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-

diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, allein oder im Gemisch miteinander.

**(ii) Kupplersubstanzen:** N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-

benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol,

6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion, allein oder im Gemisch miteinander.

(iii) Mit sich selbst kuppelnde Verbindungen: 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder 2-Propyl-amino-5-aminopyridin.

Unter den vorgenannten Oxidationsfarbstoffen sind die folgenden Verbindungen, alleine oder in Kombination miteinander besonders bevorzugt: 2,5-Diamino-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, Resorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, 4-Amino-m-kresol, 4-Amino-2-hydroxy-toluol, 6-Amino-m-kresol, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol, 1-Naphthol, Hydroxyethyl-3,4-methylenedioxyanilin, 2,5-Diamino-phenylethanol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, Phenyl-methyl-pyrazolon, 1-Hydroxyethyl-4,5-diamino-pyrazol und 2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol oder deren Salze.

Die Gesamtmenge der in den erfindungsgemäßen Pellets enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorstufen beträgt etwa 0,1 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,5 bis 50 Gewichtsprozent.

Zur Erzielung bestimmter Farbnuancen können ferner auch übliche natürliche und/oder synthetische direktziehende Farbstoffe, beispielsweise sogenannte Pflanzenfarbstoffe wie Henna oder Indigo, Triphenyl-methanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinon-farbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe, zugesetzt werden.

Es ist jedoch auch möglich, dass die erfindungsgemäßen Pellets ausschließlich direktziehende Farbstoffe, das bedeutet ohne den Zusatz von Oxidationsfarbstoffvorstufen, enthalten.

Als geeignete synthetische Farbstoffe können beispielsweise genannt werden: Hydroxyethyl-2-nitro-p-toluidin, 2-Hydroxyethyl-pikraminsäure, 4-Nitrophenyl-aminoharnstoff, Tri(4-amino-3-methylphenyl)-carbeniumchlorid (Basic Violet 2), 1,4-Diamino-9,10-anthracendion (Disperse Violet 1), 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-

dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-  
 [di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11),  
 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-  
 benzoessäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-amino]-benzoessäure, 2-Chlor-6-  
 ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxy-  
 propyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetra-  
 hydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin  
 (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol  
 (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxy-ethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-  
 nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol  
 (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol,  
 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol,  
 2,3-(Dihydroxy-propoxy)-3-methyl-amino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxy-  
 ethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-  
 1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureido-  
 ethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Di-hydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-  
 trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)-  
 amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-  
 nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC  
 Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol  
 (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC  
 Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-benzamid  
 (HC Yellow No. 15), 1,4-Di[(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-9,10-  
 anthrachinon, 1-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-4-methyl-amino-9,10-  
 anthrachinon (Cl61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Amino-ethyl)amino]-  
 9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-  
 sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)-amino]-4-  
 methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Amino-propyl)-  
 amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-  
 anthrachinon (Cl62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26),

1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]-phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethyl-amino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxy-ethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(methyl-amino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)-dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)-(4-amino-3-methyl-phenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethyl-ammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)-azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxy-phenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57),

Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1)  
 (CI42040; Basic Green No. 1), 1-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-3-methyl-4-  
 [(4-nitro-phenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17),  
 4-[(4-Aminophenyl)-azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-benzol  
 (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin,  
 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz  
 (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-  
 7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow  
 No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus  
 Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No.  
 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)-  
 azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4;  
 Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on  
 (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)-  
 amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid  
 Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-  
 mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-  
 yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7),  
 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzol-  
 sulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-  
 sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720;  
 Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2, 4-naphthalin-  
 disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18),  
 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-  
 trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-  
 (phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid  
 Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-  
 naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35),  
 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-  
 dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-

disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxy-naphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-

chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalin-disulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), 3',3'',4,5,5'',6,7-Octabromphenolsulfonphthalein (Tetrabromphenolblue), 1-((4-Amino-3,5-dimethylphenyl)-(2,6-dichlorphenyl)methylen)-3,5-dimethyl-4-imino-2,5-Cyclohexadien-verb mit Phosphorsäure(1:1) (Basic Blue 77), 2',4',5',7'-tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxy-Spiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (Acid Red 92), N,N-Di(2-hydroxyethyl)-3-methyl-4-((4-nitrophenyl)azo)-anilin (Disperse Red 17), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (Acid Yellow 1), 4-((2-Hydroxynaphthalin-1-yl)azo)-benzolsulfonsäure-natriumsalz (Acid Orange 7), 2-((4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-2-methylphenyl)azo)-5-nitro-1,3-thiazol (Disperse Blue 106), 2,4-Dinitro-1-naphtol, 2-[(4-Aminophenyl)azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazo-3-ium-chlorid, 1-Methyl-4-((methylphenylhydrazono)methyl)-pyridiniummethosulfat, 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl imidazolium-chlorid, 2-((4-((4-Methoxyphenyl)amino)-phenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-Imidazol-3-ium-chlorid und 1,3-Dimethyl-2-((4-((phenylmethyl)amino) phenyl)azo)-1H-Imidazol-3-ium-chlorid, alleine oder in Kombination miteinander.

Unter den vorgenannten direktziehenden Farbstoffen sind die folgenden Verbindungen –alleine oder in Kombination miteinander- besonders bevorzugt: Hydroxyethyl-2-nitro-p-toluidin, 2-Hydroxyethyl-pikraminsäure, 4-Nitrophenyl-aminoharnstoff, Tri(4-amino-3-methylphenyl)-carbenium-chlorid (Basic Violet 2), 1,4-Diamino-9,10-anthracendion (Disperse Violet 1), 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol

(HC Blue No. 2), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitro-benzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57) und 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin sowie deren Salze.

Die Gesamtmenge der direktziehenden Farbstoffe beträgt in den erfindungsgemässen Pellets etwa 0,1 bis 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 70 Gewichtsprozent. ...

Weitere für die Verwendung in Haarfärbemitteln bekannte und übliche Farbstoffe sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben, auf die heirmit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Pellets weisen eine Vielzahl von Vorteilen auf. So sind sie absolut staubfrei, wobei die Nachteile von üblichen staubfreien, ölversetzten Pulvern – insbesondere die Beeinträchtigung der Produktleistung – nicht auftreten. Je nach Art und Schichtdicke des gewählten Coatingmaterials ist eine Freisetzung der Farbstoffe zu einem beliebig wählbaren Zeitpunkt möglich (retardierte Freisetzung). Ebenfalls ist der gemeinsame Einsatz von reaktiven Farbstoffen und Rohstoffen (z.B. Oxidationsmitteln wie Persulfaten und Wasserstoffperoxidsalzen oder Wasserstoffperoxidaddukten) sowie eine deutlich verbesserte Lagerstabilität gegenüber Pulvern und wässrig/alkoholischen Systemen möglich. Besonders interessant ist die Möglichkeit der unkomplizierten Erzielung von Multicolor-Effekten durch Art und Schichtdicke des gewählten Coatingmaterials, während nach dem heutigen Stand der Technik derartige Multicolor-Effekte nur durch extrem zeitaufwendige und komplizierte Techniken, wie beispielsweise Folientechniken oder Strähnentechniken, zu erzielen sind. Zudem weisen die erfindungsgemäßen Pellets eine im Vergleich zu Färbemitteln nach dem Stand der Technik (Pulver, wässrig/alkoholische Systeme) deutlich bessere Dosierbarkeit auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der vorgenannten Pellets zur Herstellung von Färbemitteln für Keratinfasern sowie ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches durch Vermischen der vorgenannten Pellets mit einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Zubereitung hergestellt wird.

Als wässrige oder wässrig-alkoholische Zubereitung können sowohl Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und C1-C6-Alkoholen (z.B. Ethanol

oder Isopropanol) oder eine übliche Wasserstoffperoxidlösung oder Wasserstoffperoxidemulsion als auch ein übliches Haarreinigungsmittel, Haarkonditionierungsmittel oder Haarfestigungsmittel verwendet werden.

Die Zusammensetzung derartiger Zubereitung ist bekannt und kann den einschlägigen Kosmetiklehrbüchern, beispielsweise Karlheinz Schrader, „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2. Auflage (1989), auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, entnommen werden.

In dem erfindungsgemäßen Färbemittel können beispielsweise Antioxidantien wie zum Beispiel Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Ethylendiaminotetraacetat oder Nitriloessigsäure, in einer Menge von bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein. Parfümöle können in der erfindungsgemäßen Farbträgermasse in einer Menge von bis zu etwa 1 Gewichtsprozent enthalten sein. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel für derartige Mittel übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Verdickungsmittel, beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure, Pflanzen-Gums, Algenpolyasaccharide, amphiphile Assoziativverdicker, desweiteren Konservierungsstoffe; Komplexbildner; Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen; Alkalisierungsmittel (z.B. Ammoniumsalze oder Aminosäuren wie Glycin und Alanin); sowie Pflegestoffe, wie kationische Polymere oder Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Vitamine, Pantothersäure und Betain, enthalten. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Die Oxidationsfarbstoffvorstufen enthaltenden Färbemittel werden in Kombination mit einem oder mehreren bekannten chemischen Oxidationsmitteln, beispielsweise Wasserstoffperoxid oder dessen Salzen oder Addukten sowie Persulfaten wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat, verwendet, oder durch Luftoxidation (ggfs. in Gegenwart geeigneter Enzyme oder Katalysatoren) aktiviert.

Falls eine gleichzeitige Aufhellung und Färbung der Faser gewünscht wird, können auch Färbemittel auf der Basis von direktziehenden Farbstoffen – soweit diese ausreichend oxidationsstabil sind- in Kombination mit einem oder mehreren bekannten Oxidationsmitteln, beispielsweise Wasserstoffperoxid oder dessen Salzen oder Addukten sowie Persulfaten wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne diesen jedoch einzuschränken.

### **B e i s p i e l e**

#### **Beispiel 1:** Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-Verfahren

In einem Glatt-Wirbelschichtgranulator und Coater wird die folgende Mischung A bei einer Zulufttemperatur von 90 °C und einer Luftmenge von 18 m<sup>3</sup>/h auf eine Produkttemperatur von 34 °C erwärmt.

#### **Mischung A**

381,2 g	4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol
101,0 g	2-((2-Hydroxyethyl)amino)-4,6-dinitro-phenol
100,0 g	Corn Starch (Maisstärke)

Anschließend wird eine 20 %ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung („Sprühlösung“) mit einer Anfangs-Sprührate von 8 g/min und einem Sprühluftdruck von 0,5 bar auf diese Mischung aufgesprüht. Im Verlauf des Granulierprozesses werden die Sprührate auf 12 g/min und die Zulufttemperatur auf 100 °C erhöht, wobei die Luftmenge auf max. 30 m³/h gesteigert wird. Die Produkttemperatur wird während des gesamten Verfahrens auf etwa 30-31 °C gehalten. Nach dem Auftrag von 310 g werden die Pellets bei einer max. Produkttemperatur von 57 °C getrocknet, anschließend auf etwa 30 °C abgekühlt und gesiebt.

**Beispiel 2:** Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudiertechnologie

**Mischung A**

1896 g	4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol
504 g	2-((2-Hydroxyethyl)amino)-4,6-dinitro-phenol
800 g	mikrokristalline Cellulose
800 g	Corn Starch (Maisstärke)

Die Mischung A wird in einem Vertikalgranulierer (Rotordrehzahl = etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = etwa 1000 U/min) 1 Minute lang vermischt und anschließend mittels einer Zweistoffdüse unter weiterem Mischen mit 2091 g einer 6 %igen wässrigen Hydroxypropylmethylcellulose-Lösung besprüht. Die so erhaltene Masse wird mittels eines Extruders Typ BR 200 (Drehzahl = 27 U/min; SiebØ: 1,0 mm) bei einer Produkttemperatur von etwa 30 °C extrudiert. Anschließend das so erhaltene Material in einem Pelletizer Typ P 50 1 Minute lang bei 550 U/min verrundet und sodann in einem Glatt-Vertikalgranulierer bei einer Zulufttemperatur von 70 °C und

einer Luftmenge von etwa 60-90 m<sup>3</sup>/h sowie einer max. Produkttemperatur von 51 °C getrocknet.

In einem Glatt-Wirbelschichtgranulator und Coater werden 1500 g der getrockneten Farbstoffpellets bei einer Zulufttemperatur von etwa 50 °C und einer Luftmenge von 75 m<sup>3</sup>/h auf eine Produkttemperatur von 39-40 °C erwärmt. Sodann werden die Pellets bei einer Sprütrate von 5 g/min und einem Sprühluftdruck von 2,5 bar mit einer 10 %igen wässrigen Hydroxypropylmethylcellulose-Lösung besprüht, wobei im Verlauf des Prozesses die Sprütrate auf 8,5 g/min erhöht wird. Nach dem Aufbringen von 2215 g der Sprühlösung, entsprechend einem 14 %igen Feststoffauftrag, wird bei einer Produkttemperatur von max. 51 °C (Zulufttemperatur = etwa 70 °C) erneut getrocknet, anschließend auf etwa 27 °C abgekühlt und gesiebt.

[Alternativ können Trocknung und Coating bzw. Granulierung, Trocknung und Coating auch in einem gemeinsamen Arbeitsschritt erfolgen.]

**Beispiel 3:** Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudiertechnologie;  
Nuance Gold

**Mischung A**

2400 g	2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol
800 g	mikrokristalline Cellulose
800 g	Corn Starch (Maisstärke)

Die Mischung A wird in Analogie zu Beispiel 2 pelletiert, jedoch unter Verwendung einer 5,6 %igen wässrigen Hydroxypropylmethylcellulose-Lösung als Coating-Mittel.

**Beispiel 4:** Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudiertechnologie;  
Nuance Rot/Mahagoni

**Mischung A**

1896 g	3-Nitro-p-hydroxyethylaminophenol
504 g	2-Hydroxyethyl-pikraminsäure
800 g	mikrokristalline Cellulose
800 g	Kartoffelstärke

Die Herstellung erfolgt in Analogie zu Beispiel 2 jedoch wird eine 6,25 %ige wässrige Hydroxymethylcellulose-Lösung als Coating-Mittel verwendet.

**Beispiel 5:** Herstellung von Farbstoffpellets mittels  
Extrudiertechnologie

**Mischung A**

1411 g	2,5-Diamino-toluol-sulfat
636 g	4-Amino-2-hydroxytoluol
353 g	2-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-anisol-sulfat
794 g	Ascorbinsäure
1058 g	Natriumsulfit
800 g	Hydroxypropylcellulose
1300 g	Maisstärke

Die Herstellung erfolgt in Analogie zu Beispiel 2 jedoch wird eine 5,625 %ige wässrige Hydroxypropyl-methylcellulose-Lösung als Coating-Mittel verwendet.

**Beispiel 6:** Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-VerfahrenMischung A

7,2 g	5-Amino-2-methyl-phenol
16,0 g	2,5-Diamino-toluol-sulfat
4,0 g	2-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-anisol-sulfat
3,0 g	Ascorbinsäure
4,0 g	Natriumsulfit
965,8 g	Hydrolyzed Corn Starch (Oligosaccharid)

Die Mischung wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 563 g einer 20%igen wässrigen Polyvinylpyrrolidon-Lösung pelletiert.

**Beispiel 7:** Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-VerfahrenMischung A

870 g Dextrose

Mischung B (Dispersion)

30 g 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol  
 500 g 20%ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung  
 (M = 30000 g/mol)

Die Mischung wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise pelletiert, wobei jedoch als Sprühlösung die vorstehend beschriebene Mischung (B) verwendet wird.

**Beispiel 8:** Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-VerfahrenMischung A

693,7 g      Dextrose

Mischung B (Dispersion)20,8 g      4-( $\beta$ -Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol

5,5 g      2-Hydroxyethyl-pikraminsäure

400,0 g      20%ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung  
(M = 30000 g/mol)

Die Mischung wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise pelletiert, wobei jedoch als Sprühlösung die vorstehend beschriebene Mischung (B) verwendet wird.

**Beispiel 9:** Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-VerfahrenMischung A

721,6 g      Dextrose

Mischung B (Dispersion)

17,0 g      2,5-Diamino-toluol-sulfat

2,0 g      Resorcin

7,6 g      2-Methylresorcin

2,2 g      2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol

2,4 g      6-Amino-m-kresol

0,2 g      4-Amino-2-hydroxytoluol

3,0 g      Ascorbinsäure

4,0 g      Natriumsulfit

80,0 g	Alanin
60,0 g	Glycin
500,0 g	20%ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung (M = 30000 g/mol)

Die Mischung (A) wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise pelletiert, wobei jedoch als Sprühlösung die vorstehend beschriebene Mischung (B) verwendet wird.

#### **Beispiel 10:** Cremeförmiges Haarfärbemittel

##### Cremebasis

8,70 g	Cetylstearylalkohol
2,30 g	Glycerylstearat (selbstemulgierend)
0,80 g	Lanolin
3,80 g	Lanolinalcohol
1,42 g	Natriumcetylstearylsulfat
0,07 g	Formaldehyd
0,01 g	Tocopherol
0,20 g	Parfüm
10,00 g	Ammoniak
ad 100,00 g	Wasser

Die vorstehende Cremebasis wird im klassischen Heiß-Emulgiervorgang hergestellt und vor der Anwendung mit den Farbstoffpellets gemäß einem der Beispiele 1, 2, 3, 7 oder 8 im geeigneten Verhältnis in einer Färbeschale oder Schüttelflasche vermischt.

**Beispiel 11:**        OxidationshaarfärbemittelWasserstoffperoxidemulsion

9,00 g	Wasserstoffperoxid
1,80 g	Cetylstearylalcohol
3,30 g	Polyvinylpyrrolidon/Styrol-Copolymer
0,20 g	Dinatriumphosphat
0,20 g	Natriumlaurylsulfat
0,10 g	Salicylsäure
0,08 g	Phosphorsäure
ad 100,00 g	Wasser

Die vorstehende Wasserstoffperoxidemulsion wird im klassischen Heiß-Emulgierverfahren hergestellt. Unmittelbar vor der Anwendung wird diese Wasserstoffperoxidemulsion mit Farbstoffpellets gemäß Beispiel 5,6 oder 9 in einer Färbeschale oder Schüttelflasche vermischt.

Alle Prozentangaben stellen , soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

## **P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Farbstoffhaltiger Pellet, dadurch gekennzeichnet, dass er durch homogenes Vermischen eines mindestens einen natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff enthaltenden Ausgangsstoffes mit einem geeigneten Trägermaterial und anschließende Beschichtung mit einem geeigneten Verkapselungsmaterial erhalten wird.
2. Farbstoffhaltiger Pellet, dadurch gekennzeichnet, dass er durch Beschichtung eines geeigneten Trägermaterials mit einer Mischung aus mindestens einem natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff und mindestens eines geeigneten Verkapselungsmaterials erhalten wird.
3. Pellet nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ausgewählt ist aus Polyvinylpyrrolidon, Dextrose, Oligosacchariden, mikrokristallinen Cellulose-Derivaten, physikalisch beziehungsweise chemisch modifizierten Stärken oder Stärkederivaten, synthetischem Calciumsilicat, Kieselgur, Siliziumdioxid oder andere freifließenden, nicht zusammenbackenden Pulvern.
4. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ausgewählt ist aus Polyvinylpyrrolidon, Dextrose, Oligosacchariden, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Nonoxynol-Hydroxyethylcellulose und Cetyl-Hydroxyethylcellulose und mit Propylenoxid modifizierten nichtionischen Stärkederivaten.
5. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verkapselungsmaterial ausgewählt ist aus Cellulose-Derivaten, Polyethylen-Dispersionen, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkoholen,

Polyvinylpyrrolidonen, Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden oder natürlichen Filmbildnern.

6. Pellet nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der natürliche Filmbildner ausgewählt ist aus Chitosan, Schellack, Oligosacchariden oder auch chinesisches Balsamharz.
7. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ausgewählt ist aus Oxidationsfarbstoffvorstufen und direktziehenden Farbstoffen.
8. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, Resorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, 4-Amino-m-kresol, 4-Amino-2-hydroxy-toluol, 6-Amino-m-kresol, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol, 1-Naphthol, Hydroxyethyl-3,4-methylenedioxyanilin, 2,5-Diamino-phenylethanol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, Phenyl-methyl-pyrazolon, 1-Hydroxyethyl-4,5-diamino-pyrazol und 2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol oder deren Salzen.
9. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ausgewählt ist aus Hydroxyethyl-2-nitro-p-toluidin, 2-Hydroxyethyl-pikraminsäure, 4-Nitrophenyl-aminoharnstoff, Basic Violet 2, Disperse Violet 1, HC Blue No. 2, HC Blue No. 12, HC Red No. 13, HC Red No. 3, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, HC Red No. 10, HC Red No. 11, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, HC Yellow No. 13, Basic Blue No. 99, Basic Brown No. 16, Basic Brown No. 17, Basic Red No. 76, Basic Yellow No. 57 und 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin sowie deren Salzen.

10. Mittel zur Färbung von Keratinfasern, erhalten durch Vermischen mindestens eines farbstoffhaltigen Pellets gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Zubereitung.

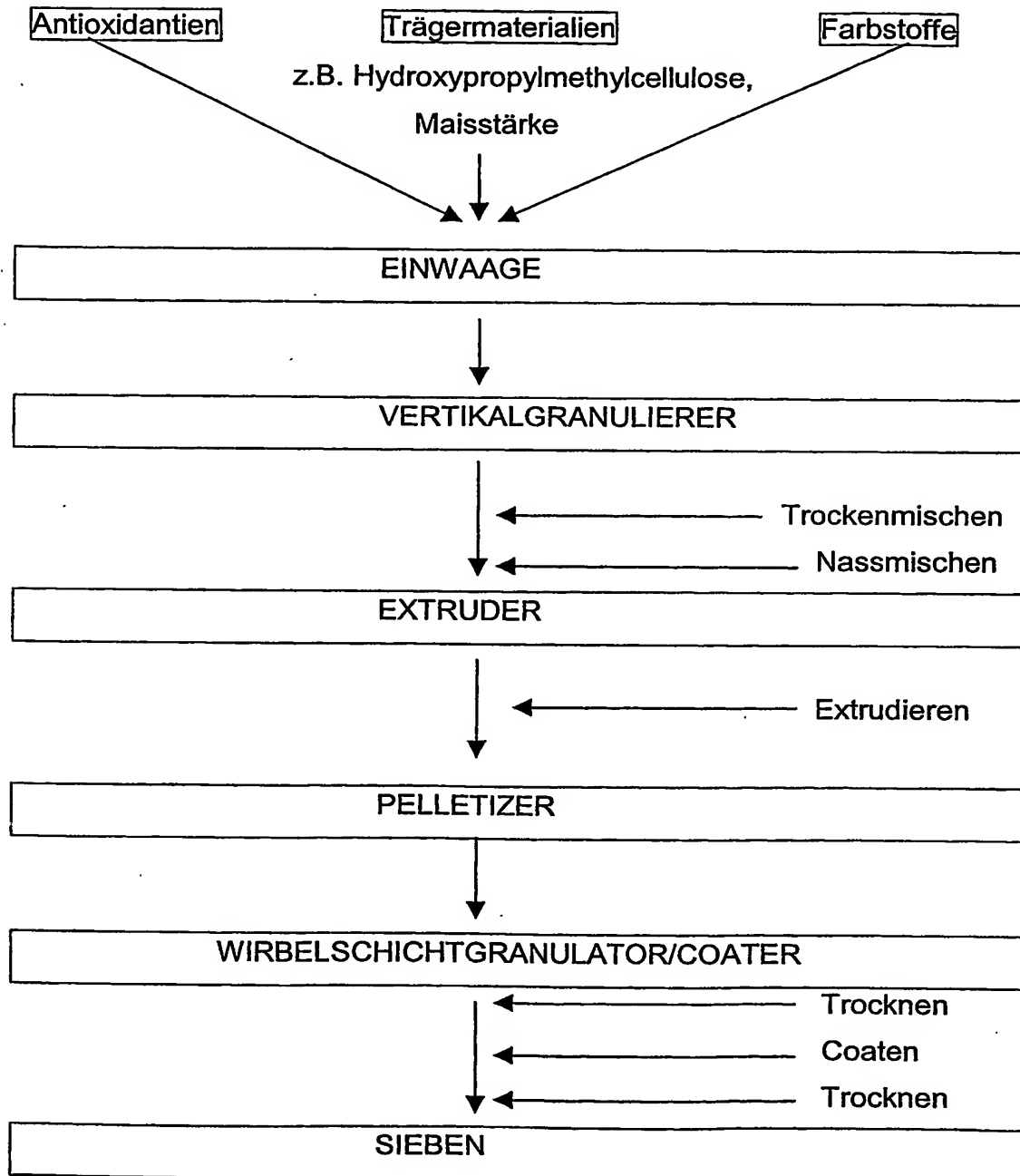
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige oder wässrig-alkoholische Zubereitung ausgewählt ist aus Wasser, Gemischen aus Wasser und C1-C6-Alkoholen, Wasserstoffperoxidlösungen oder Wasserstoffperoxidemulsionen, Haarreinigungsmitteln, Haarkonditionierungsmitteln und Haarfestigungsmitteln.

12. Verwendung eines farbstoffhaltigen Pellets gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Färbemittels für Keratinfasern.

### **Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die vorliegende Anmeldung betrifft farbstoffhaltige Pellets, welche (a) durch homogenes Vermischen eines mindestens einen natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff enthaltenden Ausgangsstoffes mit einem geeigneten Trägermaterial und anschließende Beschichtung mit einem geeigneten Verkapselungsmaterial oder (b) durch Beschichtung eines geeigneten Trägermaterials mit einer Mischung aus mindestens einem natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff und mindestens eines geeigneten Verkapselungsmaterials erhalten werden, die Verwendung dieser Pellets zur Herstellung von Färbemitteln für Keratinfasern sowie Färbemittel auf der Basis dieser Pellets.

**Anlage 1:** Verfahren zur Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudertechnologie



**Anlage 2:** Verfahren zur Herstellung von Farbstoffpellets mittels  
Top-Spray-Verfahren

